

Рецензия

от проф. др. Теменужка Крумова Будинова- Петрова
от лаб. „Химия на твърдите горива” при ИОХЦФ-БАН

На дисертация на тема:

„Каталитично отстраняване на токсични емисии от етилацетат чрез използване на наноразмерни мултикомпонентни металооксидни композити”
за получаване на образователна и научна степен „доктор”
по професионално направление 4.2. ”Химически науки”,
научната специалност „Органична химия”.

на Глория Саид Исса,

редовен докторант при лаб. “Органични реакции върху микропорести материали” към
ИОЦФ- БАН,

с научен ръководител проф. дхн Таня Цончева и консултант доц. д-р Момчил Димитров

I. Представяне на докторантката:

Глория Исса е родена на 21 Май 1986 г. Завършва средното си образование в Професионална гимназия по екология и биотехнологии „ Асен Златаров”. След завършване на средното си образование постъпва като редовна студентка в СУ „ Св. Климент Охридски”, специалност „Медицинска химия” през 2005 г. и завършва като бакалавър в 2009 г. През 2011 г. получава и степен магистър в СУ „ Климент Охридски”. Същата година е зачислена като редовен докторант в лаб. „Органични реакции върху микропорести материали”. По време на докторантурата многократно е посещавала курсове по квалификация, както и успешно е положила изпит по базов специализиран предмет и специализирани курсове по: „Методи за изследване на неорганични и химични производства“, „Катализ и катализатори“, английски език и компютърни умения, които са част от задължителната образователна програма. В резултат на това е придобила и демонстрира умения при използването на операционна система MS Windows 2003-2010 г., MS Office 2003-2010 г., компютърна програма Microcal Origin; газов хроматограф Hewlet Packard ТВ 90; UV-Vis спектрофотометър; FTIR спектрометър Bruker 22; апарат за температурно програмирана редукция с водород Setaram TG-92. Глория Исса участва в изпълнението на редица български и международни проекти с водещи институти в областта синтеза на нови материали и катализа.

Владее английски език отлично.

II. Количествена характеристика и обща оценка на дисертационната работа

Дисертационният труд е изложен на 177 страници и съдържа 47 фигури, 17 таблици и 518 литературни източника. Дисертацията включва литературен обзор, експериментална част, резултати и дискусия, изводи и литература. Материалът е разделен на 4 глави, като експерименталната част включва 3 подглави.

От гледна точка на съотношението между отделните части, дисертацията е добре структурирана. Във връзка с дисертационния труд има 8 броя публикации, от които 4 са в престижни международни списания с висок импакт фактор. Другите 4 публикации са включени в материали от международни и национални конференции. Представените доклади за участие в национални и международни симпозиуми са 11, от които 5 са устни и 6 постерни доклади.

Дисертацията е написана на много добър професионален език, оформена е прекрасно и оставя добро впечатление.

Прегледът на литературата е изчерпателен, задълбочен, критичен и богато информативен и оставя добро впечатление.

Целта на дисертацията и задачите са дефинирани убедително.

Подробно са описани използваните голям брой методи на обработка на отбелязаните обекти. Също така информативно са описани многобройните методи за анализ приложени в дисертацията, като особено внимание е обърнато на изследванията на мед-цериево и мед-манганово оксидни катализатори за елиминиране на емисии от етилацетат.

Всичко това е изложено изчерпателно и с разбиране.

Убедително се възприема и основната част на дисертацията, посветена на получените резултати и тяхната интерпретация. На този етап приносите в дисертационния труд са предимно от фундаментален характер, представящи новост за науката и обогатяване на съществуващите знания.

Както бе отбелязано, основната част от резултатите е направена достойно на научната общност чрез представяне на научни форуми и отпечатване в престижни научни списания. Важна част от експерименталната работа е извършена в тясно сътрудничество със специалисти от други научни институции. Отбелязаното дотук е много сериозна предпоставка за нейната успешна защита.

III. Научна същност на дисертацията

Значимостта на проблема относно отстраняването на токсични емисии от етилацетат, независимо от досегашните изследвания в тази посока, прави новите научни търсения в тази област достатъчно актуални. На това се дължи стремежа да бъдат изучени нови възможности в това направление. Трябва да се отбележи, че представеният за рецензия материал представлява нова стъпка в тази насока.

Експерименталната част на дисертацията включва две глави, те са оформени в стил на научни съобщения, което им придава вид на самостоятелни изследвания.

Първата глава включва 5 подраздела като в раздел 2.1 са разгледани материалите, от които се синтезират мезопорестите катализатори като синтез на ненанесени мед-цериевооксидни катализатори, синтез на мезопорести силикатни материали; синтез на мезопорест наноразмерен SnO_2 , синтез на мезопорест наноразмерен CeO_2 и модифицирането на мезопорестите материали с Cu, Ce и Mn оксидни наночастици.

За охарактеризиране на синтезираните материали усилията са фокусирани към използването на съвременни методи на анализ като физична адсорбция на азот при 77 K, рентгеноструктурен анализ, инфрачервена спектроскопия (FTIR); ултравиолетова

спектроскопия (UV-Vis); фотоелектронна спектроскопия (XPS); раманова спектроскопия, температурно-програмирана редукция. Използваните съвременни физикохимични методи се използват убедително, което е показателно за това, че докторантката показва много добри умения при анализа и интерпретацията на получените резултати.

Втората част на глава 2 е фокусирана върху провеждането на каталитични изпитания на получените материали, като това е проведено в поточна апаратура, снабдена със сатуратор с етилацетат, прибори за следене и контролиране на температурата и газовия поток, и микрореактор, поставен в електрическа пещ. Анализът на състава на газовия поток преди и след реакцията се извършва чрез газов хроматограф.

В глава 3 от дисертацията са представени резултатите и е проведена дискусия върху получените резултати.

В т. 3.1.1 са представени резултатите от изследванията върху ненанесен мед-цериевоксиден катализатор за елиминирание на емисиите от етилацетат. Представените резултати нагледно и убедително показват, че масивните бикомпонентни Cu-Ce катализатори не са механична смес от индивидуални оксиди; на границата на различните оксидни частици се изгражда „интерфейсен слой“, в който Cu йони са изоморфно заместени в цериевооксидната кристална решетка, което е свързано с възникването на O^{-2} дефекти. Състоянието на Cu в бикомпонентни катализатори е определящо за техните редукционни и каталитични свойства. Убедително са представени резултатите от изследване на носителя върху формирането на Cu-цериевооксидни катализатори и е установено, че в тези бикомпонентни Cu-Ce (мед-цериеви системи) присъствието на инертен носител (SiO_2) променя механизма на взаимодействие между отделните компоненти, като цериевооксидните частици се отлагат преимуществено върху силикатната повърхност. Ролята на силикатния носител до голяма степен се свежда до контролиране на контакта между различните оксидни частици чрез повишаване на дисперсността на цериевооксидната фаза. Каталитичната активност в процеса на пълно окисление на етилацетат се контролира от съотношението на Cu йони в различно състояние. Установено е, че оптималното отношение е $Cu/Ce = 2:1$ в бикомпонентните катализатори.

В следващия раздел 3.1.2.2. мед-цериевооксидни катализатори, нанесени върху мезопорести силикати от тип SBA-15 и KIT-6 е установено, че високата каталитична активност на Cu-цериевооксидните модификации на мезопорести силикати се промотира от формирането на фино дисперсни меднооксидни частици, като по-лесният масов пренос в 3-дименсионална структура на KIT-6 води до кристализация на близки по размер фино дисперсни цериевооксидни частици в мезпорите.

2-дименсионалната пореста структура на SBA-15 ограничава взаимодействието между различните металоксидни частици чрез сегрегиране на част от меднооксидната фаза на външната повърхност, като този ефект е по-силно изразен с нарастване на отношението Cu/Ce в образците.

В следващата глава от резултатите и дискусията са представени достиженията при изследване поведението на Cu-цериевооксидните катализатори, нанесени върху SnO_2 , с цел изучаване влиянето на носителя върху формирането на активните центрове в Cu-Ce оксидни бикомпонентни системи (глава 3.1.2.3.).

Установено е, че калаепооксидният носител благоприятства отлагането на фино дисперсна CuO фаза, която се отличава с висока каталитична активност и селективност в процеса на пълно окисление на етилацетат, като взаимодействието на CeO_2 със SnO_2 носител подобрява окислително-редукционната способност, която се отразява в повишаване на селективността на реакцията на пълно окисление на етилацетата върху Ce/SnO_2 в сравнение със Ce/SiO_2 . Бикомпонентните мед-цериевооксидни системи с високо съдържание на Cu , нанесени върху SnO_2 , проявяват висока каталитична активност и селективност в процеса на окислението на етилацетат.

Докторантката в следващите изследвания се фокусира върху експерименти, които имат за цел да се контролира състоянието на активната фаза чрез структурата и химичната природа на носителя, като усилията са насочени към изясняването на възможностите за получаване на високо активни катализатори, чрез регулиране на структурните характеристики на CeO_2 , без да бъде нанесен върху друг носител.

Именно чрез използването на различни темплейти и условия на синтез са получени високо активни в процеса на пълно окисление на етилацетат наноразмерни мезопорести цериевооксидни материали.

Най-благоприятни условия за синтез са установени при използване на СТАВ като структурно-направляващ агент, NH_3 като утаител и температура на третиране 573 K, като е определено, че температурата на предварително третиране на цериевооксидния носител оказва влияние върху каталитичната активност на съответните им модификации с Cu или Mn . По-добри резултатите при каталитичните тестове са получени при предварително третиране на носителя до температурата на разлагане на металоксидния прекурсор (773 K). В частта 'Мед-манганоксидни катализатори за елиминиране на емисии от етилацетат' бе установено, че подредената пореста структура на SBA-15 благоприятства близкия контакт между медните и металоксидните частици, което води до формирането на фино дисперсна Cu_5Mn_3 медно-манганова оксидна шпинелна фаза, като облекченият пренос на кислород в тези смесени оксидни частици повишава каталитичната активност в процеса на окисление на етилацетата, когато за носител се използва SiO_2 .

Изводите са оформени в глава 4 от дисертационния труд. Те са представени изчерпателно, тъй като те са поставени в края на отделните експериментални глави.

Накратко може да се формулират следните приноси на дисертационния труд:

IV. Приноси

- За първи път е направено задълбочено изследване на изграждането на активните центрове в нанесени мед-цериевооксидни катализатори, в зависимост от структурата на носителя, чрез съпоставяне на модификации на мезопорести силикати с различна топология на порите.
- За първи път е изучено формирането на активната фаза в мед-цериевооксидните системи, нанесени върху мезопорест SnO_2 .
- Развита е нова представа за формирането на активните центрове в мед-цериевооксидни катализатори от нанесен тип.
- Доказано е, че високата каталитична активност се промотира от формирането на фино дисперсни меднооксидни частици, които се стабилизират върху цериеви кристалини чрез интерфейсен слой от изоморфно включени в цериевата решетка медни йони.

V. Съображения и препоръки

Към дисертационния труд не намирам основания да отправя съществени критични бележки. Бих отбелязала това, че в обзора докторантката би трябвало да включи сравнителна характеристика на използваните мезопорести катализатори.

Известно е, че и други активни материали, например активни въглени, в последните години са били използвани успешно за пречистване на газови смеси съдържащи силно токсичния етилацетат, които са демонстрирали висока пречистваща способност, около 0.7 кг/кг (0.7 кг етилацетат за 1 кг адсорбент). В тази връзка би било добре да се отделят няколко думи за причината за избора на изследваните образци.

Направените забележки имат периферно значение и не засягат качеството на дисертационния труд

VI. Заключение:

Представеният дисертационен труд е завършена, актуална и прецизно изпълнена разработка в областта на пречистването на силно токсични органични емисии и търсенето и прилагането на нови методи за тази цел.

С него докторантката се представя като квалифициран изследовател, владеещ аналитичните методи за изследване и спосочен да поставя и решава проблеми от научен характер.

На основание на това с убеденост предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” на Глория Саид Исса, редовен докторант в лаб. “Органични реакции върху микропорести материали” при ИОХЦФ-БАН по професионално направление 4.2. ”Химически науки”, научната специалност „Органична химия”.

Рецензент:

Проф. д-р Теменужка Будинова

26 януари 2015